

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2617158号

(45)発行日 平成9年(1997)6月4日

(24)登録日 平成9年(1997)3月11日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 G 65/08 45/50		9547-4H 9547-4H	C 1 0 G 65/08 45/50	

請求項の数8 (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平4-508143	(73)特許権者	999999999 エービービー ルーマス クレスト イ ンコーポレイテッド アメリカ合衆国ニュージャージー 07003 ブルームフィールド ブロード ストリート 1515
(86) (22)出願日	平成4年(1992)2月11日	(72)発明者	レイリー ゼームス ダブリュー アメリカ合衆国ニュージャージー 07090 ウェストフィールド プールバ ード 1205
(65)公表番号	特表平6-500148	(74)代理人	弁理士 木村 正巳
(43)公表日	平成6年(1994)1月6日	合議体	
(86)国際出願番号	P C T / U S 9 2 / 0 1 0 5 2	審判長	茂原 正春
(87)国際公開番号	W O 9 2 / 1 6 6 0 1	審判官	中野 修身
(87)国際公開日	平成4年(1992)10月1日	審判官	谷口 操
(31)優先権主張番号	6 6 8 , 8 6 9		
(32)優先日	1991年3月13日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		
審判番号	平6-19870		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ディーゼル原料の水素化によるディーゼル燃料の製造

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 149～260℃ (300～500°F) の沸点を有する成分10容量%及び少なくとも260℃ (500°F) 、 399℃、 (750°F) 以下の沸点を有する成分90容量%でなるディーゼル炭化水素原料を水素化することによりディーゼル燃料を製造する製法において、 (a) 前記原料を、水素化触媒の存在下、 288℃ (550°F) ～371℃ (700°F) の範囲内から選ばれる温度で作動する第1水素化領域を水素ガスと並流状態で通過させ、これにより該原料を少なくとも部分的に水素化し； (b) 前記第1水素化領域から、未反応の水素及び蒸発した液状物質を含有するガス相流出物及び部分的に水素化された液状炭化水素流出物を取り出し； (c) 液状炭化水素流出物を、第2水素化領域において、水素化触媒の存在下、液状炭化水素流出物に対して向流状態で温度38～60℃ (100～140°F) の水

素富有ガスを第2水素化領域に流入させることによってさらに水素化させると共に、前記第2水素化領域を288℃ (550°F) ～371℃ (700°F) の範囲内から選ばれる温度で作動させてディーゼル燃料液相を生成し； (d) 前記第2水素化領域から、水素及び蒸発した液状物質でなるガス相流出物及びディーゼル燃料を含有する液相流出物を回収し； (e) 第1及び第2水素化領域からのガス相流出物を冷却して、蒸発した液状物質の一部を凝縮させ；及び (f) 凝縮した蒸発液状物質を残りのガス状成分から分離し、液状再循環液として第1又は第2水素化領域に戻すことを特徴とする、ディーゼル燃料の製法。

【請求項2】 請求項1記載の製法において、前記原料の少なくとも40%が288℃ (550°F) 以上の沸点を有する物質でなる、ディーゼル燃料の製法。

【請求項3】 請求項1記載の製法において、前記第1水

素化領域の前記触媒が非貴金属でなるものである、ディーゼル燃料の製法。

【請求項4】請求項1記載の製法において、前記第1水素化領域を圧力4.1～13.8MPa（600～2,000psig）で操作する、ディーゼル燃料の製法。

【請求項5】請求項1記載の製法において、前記第2水素化領域を圧力4.1～13.8MPa（600～2,000psig）で操作する、ディーゼル燃料の製法。

【請求項6】請求項1記載の製法において、前記凝縮した蒸発液成分が177℃（350°F）以上で沸騰する物質を含有する、ディーゼル燃料の製法。

【請求項7】請求項6記載の製法において、前記残りのガス成分が水素及び30～177℃（85～350°F）で沸騰する物質を含有するものであり、さらに水素から30～177℃（85～350°F）で沸騰する前記物質を分離する工程を包含する、ディーゼル燃料の製法。

【請求項8】請求項1記載の製法において、前記第1水素化領域が第1反応段階及び第2反応段階を包含する、ディーゼル燃料の製法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、炭化水素原料からのディーゼル燃料の製造に係る。さらに詳述すれば、本発明は、第1及び第2水素化領域での芳香族物質含有炭化水素原料の水素化（これにより、低減された芳香族物質含量を有するディーゼル燃料を生成する）を介するディーゼル燃料の製造に係る。

ディーゼル燃料の製造において、炭化水素原料の転化から製造されるディーゼル燃料は環境問題及び経済的に許容されるものでなければならない。許容されるディーゼル燃料は低イオウ含量（たとえば最大500ppm）及び低芳香族物質含量を有する。ディーゼル仕様として、ヨーロッパアンディーゼル燃料の仕様（セタン指数45～50及び20～25%を越えない芳香族物質含量を有する）に類似するものが設定されることが予想されている。

従って、本発明の目的は、芳香族物質含有炭化水素原料から許容される低減された芳香族物質含量を有するディーゼル燃料を製造する経済的な方法を提供することにある。

本発明の1態様によれば、炭化水素原料の水素化によるディーゼル燃料の製法が提供される。原料は約149～260℃（約300～約500°F）の沸点を有する成分約10容量%及び少なくとも約260℃（約500°F）、399℃（750°F）以下の沸点を有する成分約90容量%でなる。該製法は、炭化水素原料を、水素化触媒の存在下、第1水素化領域で水素ガスに対して並流接触状態で通過させ、これにより原料を少なくとも部分的に水素化することを包含する。この第1水素化領域からガス相流出物を除去する。ガス相流出物は水素及び蒸発した液状物質を含有する。第1水素化領域からは、部分的に水素化された液状炭化水素流出物も除去される。液状炭化水素流出物を、第2水素

化領域において、水素化触媒の存在下、該液状炭化水素流出物に対して向流状態で水素ガスを第2水素化領域に流入させることによってさらに水素化する。この第2水素化領域から、水素及び蒸発した液状物質でなるガス相流出物及びディーゼル燃料を含有する液相流出物を回収する。

1具体例では、原料の少なくとも40%は288℃（550°F）以上の沸点を有する物質でなる。

本発明に従って水素化されるディーゼル炭化水素原料の代表的な例は下記の特性を有する。

密度（A.P.I）	20～35
H/C芳香族比	1.4～1.9
イオウ（重量%）	0.2～1.2
窒素（重量%）	0.01～0.1
FIA（容量%）	

芳香族 35～80

オレフィン 1～4

飽和物質 残余

蒸留（℃）

20 初期沸点	154～216（310～420°F）
10%	277～254（440～490°F）
50%	277～293（530～560°F）
90%	329～349（625～660°F）
最終沸点	360～382（680～720°F）

しかしながら、本発明の範囲はかかるディーゼル炭化水素原料に限定されないことが理解されるべきである。

好適な1具体例では、第1水素化領域における触媒は非貴金属でなる。かかる代表的な例としては、ニッケル、ラニーニッケル、コバルトモリブデン、ニッケルモリブデン及びニッケルタングステンが挙げられる。第2水素化領域における触媒は貴金属又は非貴金属でなる。貴金属触媒の例としては白金及びパラジウムがある（これに限定されない）。

触媒は、好適には、アルミナ、シリカ、ケイソウ土、マグネシア、ジルコニア、又は他の無機酸化物又はゼオライト（単独又は組合せ）の如き支持体に担持される。

好ましくは、第1水素化領域は、温度約288～約399℃（約550～約750°F）、さらに好適には約316～約377℃（約600～約710°F）、圧力約600～約2,000psig、さらに好適には約750～約1,500psig、LHSV0.3～約2.0時間⁻¹で操作される。第2水素化領域は、好ましくは温度約288～約371℃（約550～約700°F）、さらに好適には約316～約357℃（約600～約675°F）、圧力約600～約2,000psig、さらに好適には約750～約1,500psig、LHSV約0.3～約2.0時間⁻¹で操作される。2つの水素化領域は単一の反応器内又は異なる反応器内にあり、各水素化領域は少なくとも1つの反応段階を含む。

好適な1具体例では、第1及び第2水素化領域からのガス相流出物を十分に冷却して、その蒸発した液状成分の一部を凝縮させ、凝縮した蒸発液成分を残りのガス

成分から分離し、第1又は第2水素化領域へ液状原料として戻す。かかる液状原料を第2水素化領域に戻す際、液状原料は第2水素化領域への原料（すなわち、第1水素化領域からの液状流出物）の冷却材として作用し、第2水素化領域における最大温度を制御する。

別法では、蒸発した液状成分の全部を凝縮させ、第1又は第2水素化領域へ液状原料として戻す。他の別法では、蒸発した液状成分の一部を凝縮させて、約177℃

（約350°F）以上で沸騰する物質を、ガソリンの如き液状物質よりも通常軽質の通常ガス状の成分（水素を含む）から分離する。好ましくは、かかる成分は約29～約177℃（約85～350°F）で沸騰する。非凝縮成分を分離領域に送給し、これにより、ガソリン及び／又は他の低沸点物質を水素から分離する。ガソリンを後の使用のため回収し、一方、水素を第1及び／又は第2水素化領域へ再循環する。

さらに他の具体例では、第1水素化領域は第1及び第2の反応段階を包含し、第2水素化領域は1つの反応段階を包含する。かかる具体例は、高芳香族物質含量（たとえば約80容量%（FIA）以上）を有するディーゼル原料を水素化することに特に有効である。この具体例において、第1水素化領域の各反応段階は上述の温度、圧力及びLHSV条件下で操作され、各反応段階は好ましくは非貴金属水素化触媒を包含する。

さらに好適には、第1水素化領域のかかる具体例を使用する場合、第1及び第2水素化領域からのガス相流出物を十分に冷却させて、その蒸発した液状成分の少なくとも一部を凝縮させ、凝縮した蒸発液状成分を残りのガス成分から分離し、液状原料として第1又は第2水素化領域に戻す。水素を含む残りのガス成分を第1の水素含有ガス流及び第2の水素含有ガス流に分ける。第1の水素含有ガス流を好ましくは温度約288～約399℃（約550～約750°F）に加熱し、第1水素化領域の第1の反応段階に送る。一方、第2の水素含有ガス流を第1水素化領域の第2の反応段階に「冷たい」水素流として送る。すなわち、この流れは予め加熱されず、好ましくは温度約38～約60℃（約100～140°F）であり、第1水素化領域の第2の反応段階への流入前の第1の反応段階からの流出物の冷却材として作用する。

次に、本発明を図面を参照して詳述する。

図1は本発明の水素化法の第1具体例の概略図であり、図2は本発明の水素化法の第2具体例の概略図であり、図3は本発明の水素化法の第3具体例の概略図であり、図4は本発明の水素化法の第4具体例の概略図である。

図面を参照すれば、図1に示すように、芳香族物質含有ディーゼル炭化水素原料の水素化を反応器10（多孔プレート又は有孔プレートでなる仕切り部材12、14及び24で分画されている）で行う。仕切り部材12、14及び24は反応器10を第1又は上方反応領域16、蒸気解放領域20及

び第2又は下方反応領域18に分画する。

第1反応領域16には、仕切り部材12の上に支持された非貴金属水素化触媒の固定床22が充填されている。第2反応領域18には、貴金属又は非貴金属水素化触媒でなる水素化触媒の固定床23が充填されている。触媒床23は仕切り部材24上に指示されている。仕切り部材24は反応器の底部に位置し、下方チャンバー又は領域26の上方境界を限定する。

新鮮な芳香族物質を含有するディーゼル原料をライン46からライン40に供給すると共に、ライン36から水素富有流を供給する。新鮮な原料と水素との混合物はライン40を進み、分離器34からの凝縮再循環液を収容するライン44と合流する。新鮮な原料、水素及び再循環液の混合物は、ライン42、熱交換器30を介して、水素化反応器10の頂部から第1水素化領域16へ入る。別法では、新鮮な原料が予熱を必要としないほど十分に熱い場合、原料をライン43からライン42へ導入してもよい。

新鮮な原料、再循環液及び水素の混合物は、相当量の芳香族物質が水素化されて所望のディーゼル燃料生成物を生成する条件下の第1水素化領域16の触媒床22を下方に向かって通過する。好ましくは、第1水素化領域は、温度約288～約399℃（約550～約750°F）、さらに好適には約316～約377℃（約600～約710°F）、圧力約600～約2,000psig、さらに好適には約750～約1,500psig、LHSV約0.3～約2.0時間⁻¹で操作される。第1水素化領域16からの流出物は液相とガス相との2相混合物である。液相は新鮮な原料のより高い沸点を有する成分の混合物である。ガス相は水素、不活性ガス状不純物、及び新鮮な原料中のより低い沸点を有する成分と一般的に同様の組成をもつ蒸発した液状炭化水素の混合物である。

流出物の液相は蒸気解放領域20、仕切り部材14を通過して、第2水素化領域18内へ入る。

第2水素化領域18内で、ライン48を介して導入された補充用水素はチャンバー26を通り、第2水素化領域18の触媒床23を上方に向かって通過し、これにより、水素は液相流出物と向流状態で接触し、残留する芳香族物質を水素化する。好ましくは、かかる向流接触は温度約38～約60℃（約100～約140°F）の「冷たい」補充用水素との間で行われる。液相流出物と「冷たい」水素との向流接触は、高いH₂分圧及びより低い操作温度をもたらすことに役立つものであり、これらは、化学平衡を飽和化合物の生成に向かってシフトさせる（すなわち、より高い芳香族転化率を提供する）。好ましくは、第2水素化領域18は、温度約288～約371℃（約550～約700°F）、さらに好適には約316～約357℃（約600～約675°F）、圧力約600～約2,000psig、好適には約750～約1,500psig、LHSV約0.3～2.0時間⁻¹で操作される。

さらに、第2水素化領域18内での液相流出物と水素ガスとの向流接触は、溶解されたH₂S及びNH₃不純物を液相流出物から取り去るよう作用し、これにより水素分圧及

び従って触媒の性能の両方が向上する。

第 2 水素化領域 18 からの液状流出物を、次いで反応器 10 のチャンパー 26 内に溜めて、蒸気を解放させると共に水素が漏れないようにライン 50 への出口を密封する。ライン 50 内で収集された液状生成物は所望のディーゼル燃料生成物を含有している。次いで、ディーゼル原料から不純物を取り除くために、さらに液の処理（たとえば蒸留によって）を行う。

第 2 水素化領域 18 からもガス相流出物が生成される。このガス相流出物は、過剰な水素、不活性ガス状不純物及び第 1 水素化領域 16 からのガス相流出物中に含有されていたものと同様の組成をもつ蒸発した炭化水素を含有する。

第 1 水素化領域 16 及び第 2 水素化領域 18 からのガス相流出物を蒸気解放領域 20 に集める。合わせたガス相フラクションをライン 28 を介して回収し、熱交換器 52 を通過させることによって冷却する。次いで蒸気混合物をライン 54 を介して凝縮器／熱交換器 30 へ送り、まだ熱い蒸気混合物を使用してライン 42 内の反応原料を予熱する。次に、蒸気混合物を凝縮器 32 へ送り、ここで蒸発した液相成分を液体へと再凝縮する。得られた 2 相（ガス及び液）混合物（水素、不活性ガス及び再液化された炭化水素を含有する）を分離器 34 へ送給し、液相とガス相とを分離する。液相をライン 44 へ送り、次いでライン 42 においてライン 40 からの新鮮な原料及び水素と混合し、反応器 10 の第 1 水素化領域 16 に再循環する。一方、ガス相（水素及び不活性ガスを含有する）をライン 36 を介して分離器 34 から回収する。装置内に不活性ガス状不純物が充満するのを防ぐため、ライン 36 内のガスをライン 56 を介して部分的に排出する。

ライン 36 内のガス相の残りをコンプレッサー 38 を介してライン 40 へ送り、ここでガス相をライン 46 からの新鮮な原料と混合する。ライン 48 からの新鮮な水素ガスをライン 58、ライン 36 へ送給し、再循環水素が第 1 水素化領域 16 で必要とされる量に対して充分でない場合には、新鮮な水素を再循環ガスと混合させることもできる。

図 2 に示す別法では、ライン 146 からの新鮮なディーゼル原料及びライン 136 内の水素含有ガス流をライン 140 内で合わせ、熱交換器 130 へ送り、ここでディーゼル原料及び水素を加熱し、ライン 142 へ送り、次いで反応器 10 の第 1 水素化領域 16 へ送給する。あるいは、原料の予熱を必要としない場合には、原料をライン 143 からライン 142 へ導入してもよい。原料は非貴金属水素化触媒の固定床 122 と接触し、液相及びガス相を含有する流出物は仕切り部材 112 を通って蒸気解放領域 120 内へ入る。流出物の液相は蒸気解放領域 120 を通って下方に流れ、仕切り部材 114 を介して第 2 水素化領域 118 へ入る。

第 2 水素化領域 118 内において、ライン 148 及びチャンパー 126 を介して導入された水素は、流出物が触媒床 123 を通過する際、液相流出物と向流状態で接触し、これに

よって液状流出物中に残留する芳香族物質を水素化する。第 2 水素化領域 118 からの流出物の液状部分は、仕切り部材 124 を介してチャンパー 126 内へ入り、蒸気を解放し、水素が漏れないようにライン 150 への出口を密封する。液状ディーゼル燃料生成物をライン 150 から回収する。

第 1 水素化領域 116 及び第 2 水素化領域 118 からのガス相流出物を蒸気解放領域 120 で収集する。合わせたガスフラクションをライン 128 を介して取り出し、凝縮器／熱交換器 130 へ送り、ここで水素、不活性ガス及び蒸発した液状炭化水素でなる熱い蒸気混合物によりライン 140 からの原料を予熱する。次いで、ガス状混合物をライン 154 を介して凝縮器 132 に送り、蒸発した液相成分を凝縮して液とする。得られた 2 相（液及びガス）混合物を分離器 134 へ送り、液相とガス相とに分離する。液相をライン 144、再循環ポンプ 145 及びライン 160 を通って蒸気解放領域 120 へ送給する。液相の一部をライン 161 へ分岐してライン 140 へ送り、再循環原料として第 1 水素化領域 116 へ送給してもよい。

蒸気解放領域 120 に入ったライン 160 内の液状再循環流は第 1 水素化領域 116 からの熱い液相流出物と接触して冷却材として作用し、液相流出物の温度を適宜な入口温度まで低下させ、触媒床 123 の最高温度を制御する。

分離器 134 からライン 136 を介してガス相を取り出す。装置内に不活性ガス状不純物が充満するのを防ぐために、ライン 136 内のガスをライン 156 を介して部分的に排出してもよい。ライン 136 内のガス相の残りをコンプレッサー 138、次いでライン 140 へ送り、ガス相をライン 146 からの新鮮な原料と混合する。再循環水素の量が第 1 水素化領域 116 で必要とする量に対して充分でない場合には、ライン 148 から新鮮な水素ガスをライン 158、ライン 136 へ送り、新鮮な水素を再循環ガスと混合することができる。

図 3 に示すように、他の別法では、ライン 246 から供給される新鮮なディーゼル原料及びライン 337 内の水素含有ガス流をライン 240 内で合わせて、熱交換器 230 を通過させ、そこでディーゼル原料及び水素を加熱する。ディーゼル原料及び水素の混合物をライン 242、次いで反応器 210 の第 1 水素化領域 216 へ送る。あるいは、原料を予熱する必要がない場合には、原料をライン 243 からライン 242 へ導入してもよい。原料は非貴金属水素化触媒の固定床 222 と接触し、第 1 水素化領域 216 からの反応流出物は仕切り部材 212 を通って蒸気解放領域 220 へ入る。流出物は液相とガス相とを含有する。流出物の液相は蒸気解放領域 220 を通って下方へ向い、仕切り部材 214 を介して第 2 水素化領域 218 内へ入る。

第 2 水素化領域 218 内において、ライン 248 及びチャンパー 226 を介して導入された水素は、流出物が触媒床 223 を通過する際、液相流出物と向流状態で接触し、これによって液状流出物中に残留する芳香族物質を水素化す

る。第2水素化領域218からの流出物の液相部分を仕切り部材224を介してチャンバー226内へ送り、これにより蒸気を解放し、水素の漏れを防止するためライン250への出口を密封する。液状ディーゼル燃料生成物をライン250から回収し、不純物を除去するためにさらに処理を行う。

第1水素化領域216及び第2水素化領域218からのガス相流出物を蒸気解放領域220で収集する。合わせたガスフラクションをライン228を介して取り出し、凝縮器/熱交換器230へ送り、ここで水素、不活性ガス及び蒸発した液状炭化水素でなる熱い蒸気混合物を使用してライン240内の原料を予熱する。次いで、ガス状混合物をライン254を介して凝縮器232へ送る。凝縮器232内で、一般的に約177℃(約350°F)以上の沸点を有する蒸発した液状炭化水素の重質部分を凝縮させて液相を形成させると共に、一方、残りのガスは水素、不活性ガス及び約29~177℃(約85~350°F)の沸点を有するガソリン及び軽質成分を含有する。次いでガス及び液相を分離器234へ送り、ここでガス相と液相とを分離する。凝縮された重質炭化水素を含有する液相を分離器234からライン244を介して取り出し、再循環ポンプ255、ライン260へ送給し、蒸気解放領域220へ再循環させる。再循環液は前述したように冷却材として作用して、第1水素化領域216からの液状流出物の温度を下げ、触媒床223の最高温度を制御する。

ガス相を分離器234からライン236を介して取り出す。ガス相は水素、不活性ガス、及び一般的に約177℃(約350°F)以下の沸点を有するガソリン及び他の軽質炭化水素を含有する。次いで、ガス相を分離及び回収システム262へ送給し、ガス相を、ガソリン及び軽質炭化水素を含有する液状フラクションと、水素及び不活性ガスを含有するガスフラクションとに分離する。液状フラクションをライン263から回収し、水素及び不活性ガスを含有するガスフラクションをライン237を介して取り出し、コンプレッサ238へ送り、ライン240内でライン246から供給される新鮮な原料と混合する。不活性ガス不純物の充満を防ぐために、ガス相の一部をライン256を介して排出してもよい。再循環水素の量が第1水素化領域216での必要量を満たすに充分でない場合には、新鮮な水素ガスをライン248からライン258、ライン237へ送り、ここで新鮮な水素を再循環ガスと混合させてもよい。

図4に示すように、さらにもう1つの別法では、ライン346内の新鮮なディーゼル原料、及びライン358内の新鮮な水素を含有するガス流及びライン337内の再循環水素を含有するガス流をライン340内で合わせ、熱交換器368及び330へ送給し、ここでディーゼル原料及び水素を温度約288~399℃(約550~750°F)に加熱する。次いで、ディーゼル原料及び水素の混合物をライン342へ送り、次いで反応器310内の第1水素化領域316の第1反応段階316aへ送る。あるいは、原料を予熱する必要がない

場合には、原料をライン343からライン342へ導入できる。原料は非貴金属水素化触媒の固定床322aと接触し、第1反応段階316aからの反応流出物は仕切り部材312aを通り、第1水素化領域316の第2反応段階316bへ入る。流出物は、第2反応段階316bへ入る前に、ライン364から送給される温度約38~約60℃(約100~約140°F)の再循環された「冷たい」水素と接触する。このように、この「冷たい」水素は反応段階316aからの流出物の冷却材として作用する。

10 流出物は、再循環された「冷たい」水素によって冷却されるとすぐに、第1水素化領域316の第2反応段階316bへ入り、ここで流出物は非貴金属触媒の固定床322bと接触する。次いで、反応流出物を仕切り部材312bを介して蒸気解放領域320へ送る。流出物は液相及びガス相を含有する。反応段階316bから得られた流出物の液相を蒸気解放領域320を通して下方へ送り、仕切り部材314を介して第2水素化領域318内へ送給する。

第2水素化領域318内において、ライン348及びチャンバー326を介して導入された水素は、流出物が触媒床323を通過する際、液相流出物と向流状態で接触し、これによって液状流出物中に残留する芳香族物質を水素化する。第2水素化領域318からの流出物の液相部分を仕切り部材324を介してチャンバー326へ送り、蒸気を解放させると共に、水素の漏れを防ぐためライン350への出口を密封する。液状ディーゼル燃料生成物を、熱交換器366及び368を通過させた後、ライン350から回収し、不純物を除去するためにさらに処理を行う。

第1水素化領域316の第2反応段階316b及び第2水素化領域318から得られたガス相流出物を蒸気解放領域320内で収集する。合わせたガスフラクションをライン328を介して取り出し、熱交換器330へ送り、ここで水素、不活性ガス及び蒸発した液状炭化水素の熱い蒸気混合物を使用してライン340内の原料を予熱する。次いで、この混合物をライン354を介して凝縮器332へ送る。凝縮器332内において、蒸発した液相成分の少なくとも一部を液体に再凝縮する。得られた2相(液及びガス)混合物を分離器334へ送り、ここで液相とガス相とを分離する。液相をライン344を介して分離器334から取り出し、凝縮器/熱交換器332、ライン360、熱交換器366及びライン362を介して蒸気解放領域320へ送給する。熱交換器332及び366は、蒸気解放領域320及び第2水素化領域318へ再循環させる際、液相を加熱するよう機能する。

水素を含有するガス相をライン336を介して分離器334から取り出す。ライン336内のガスを、装置内にガス状不純物が充満しないように、ライン356を介して部分的に排出してもよい。ガス相の残りを2つの水素含有ガス流に分ける。ライン337内の再循環水素を含有する第1のガス流をライン340へ送り、この第1のガス流を新鮮な原料及び補充水素と混合する。補充水素、再循環水素及び新鮮な原料でなる混合物を熱交換器368及び330

で加熱し、ライン342へ送り、上述したように第1水素化領域の第1反応段階316aへ送給する。一方、再循環水素を含有する第2のガス流をライン364へ送る。このガス流は加熱され、しかも「冷たい」水素を含有しており、第1水素化領域の第2反応段階316bに送給され、ここで「冷たい」水素は第1反応段階316aからの流出物を冷却する。

本発明の利点は、芳香族物質含有ディーゼル原料を環境的に許容されうるディーゼル燃料生成物へ転化する経済的な方法を提供することにある。本発明は、第1水素化領域において原料と水素とを並流状態で接触させ、次いで原料と水素とを向流状態で接触させることによって、優れたディーゼル燃料生成物を生成するのに必要な反応を行わせるに好適な水素分圧プロフィールを提供する。さらに、凝縮液状炭化水素が第2水素化領域へ再循環される際、かかる再循環された液体は第1水素化領域からの流出物を冷却し、第2水素化領域内の触媒床の最高温度を制御する。本発明は、所望ならば、2つの水素化領域から得られたガス相流出物を重質フラクションと軽質フラクションとに分離し、凝縮された重質フラクションを第1又は第2水素化領域のいずれかに再循環させると共に、ガス状軽質フラクションをガソリン生成物を回収するために、さらに処理に供することもできる。

生成物として回収されたディーゼル燃料の代表的なも

のは下記のような特性を有する。

密度 (A.P.I.)	33~36
H/C 芳香族比	1.7~2.0
イオウ	<500ppm
窒素	<5ppm

FIA (容量%)

芳香族	20~35
オレフィン	0.3~0.7
飽和物質	残余

10. 蒸留 (°C)

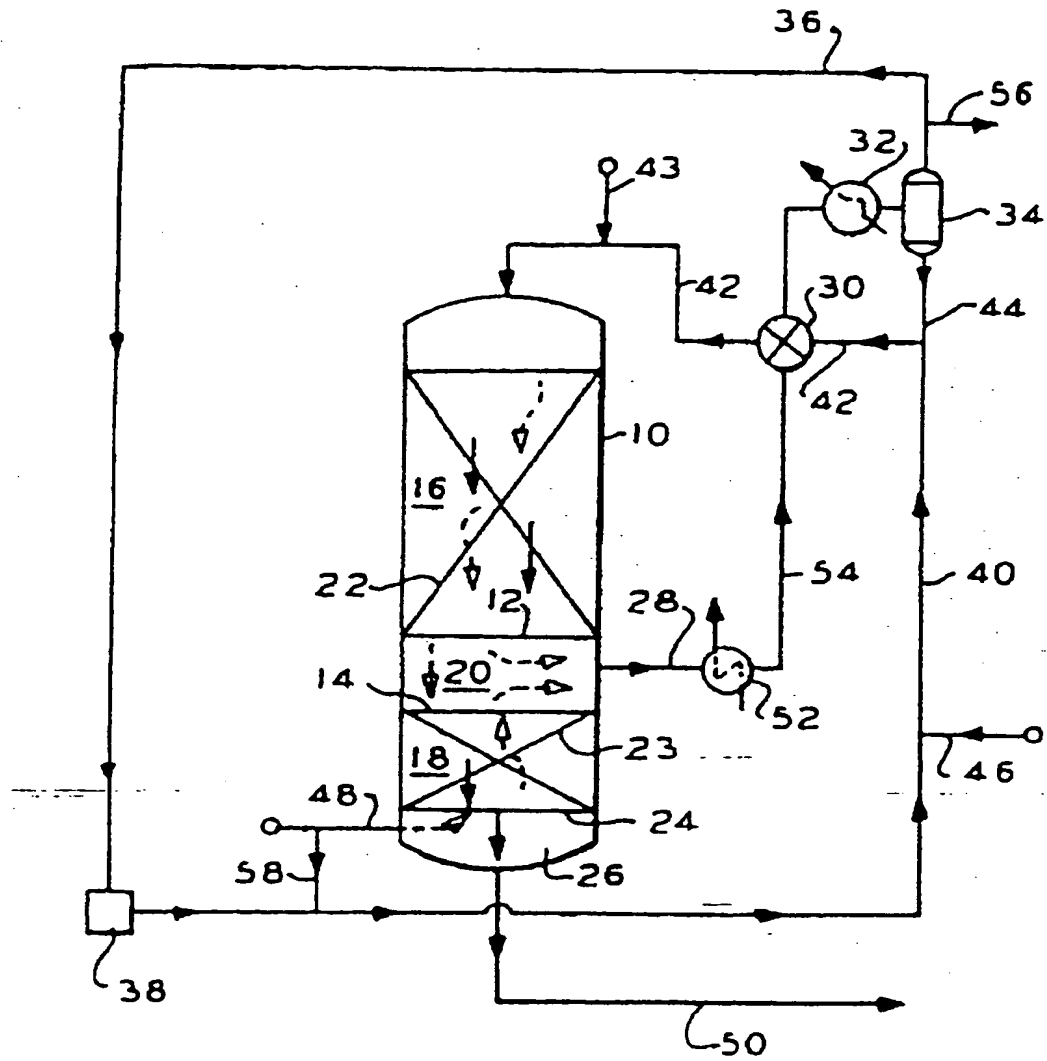
初期沸点	204 (400° F)
10%	243 (470° F)
50%	288 (550° F)
90%	343 (650° F)
最終沸点	366 (690° F)

本発明の範囲は、ここに挙げたディーゼル生成物に限定されないことは理解されよう。

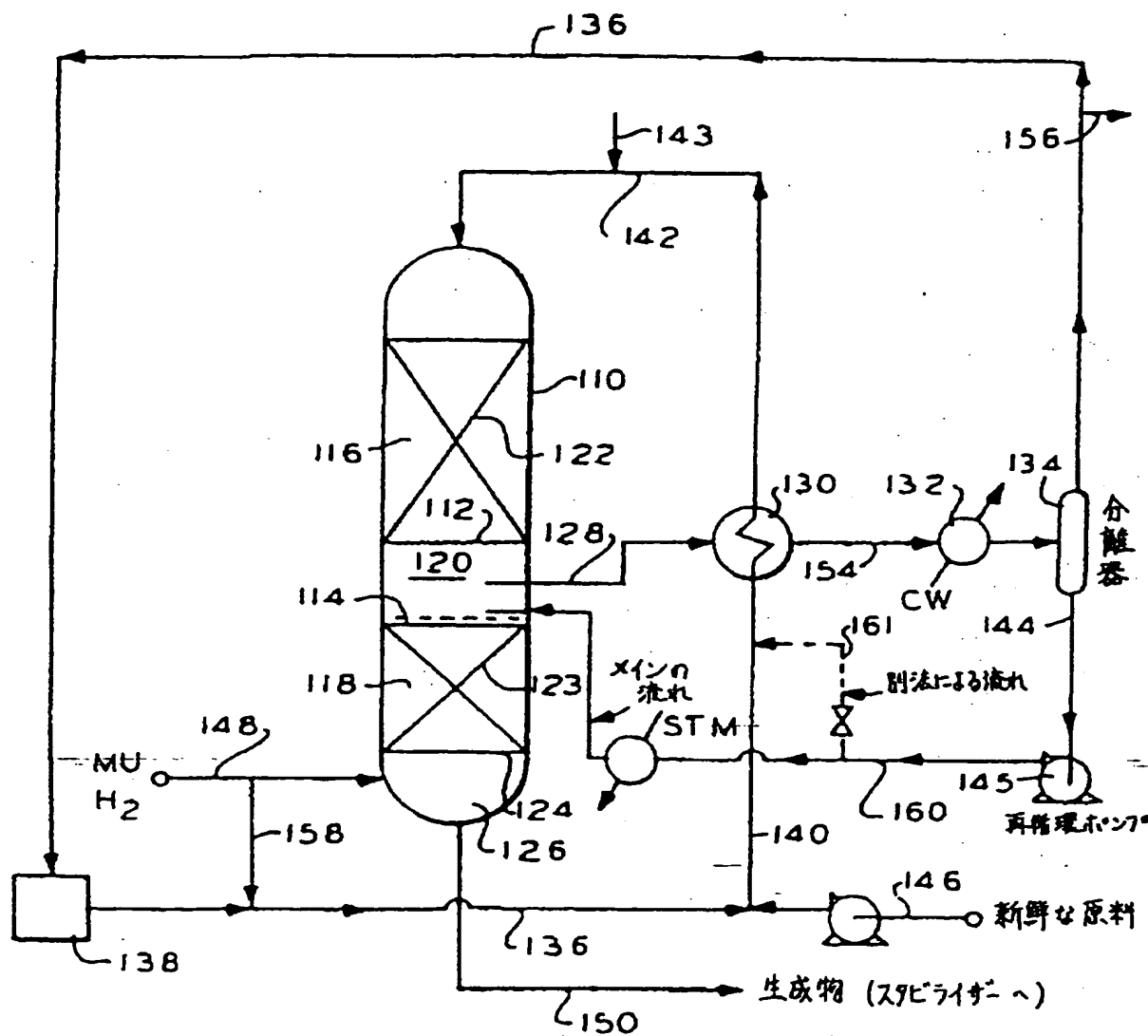
又、本発明の製法により、5~10容量%もしくはそれ以下の低い芳香族物質含量を有するディーゼル生成物が得られることも予期できるであろう。

20 しかしながら、本発明の範囲は上述した特別な具体例に限定されるものではないことが理解されるべきである。本発明は詳述した例以外にも実施され、これらの例も添付の請求の範囲内に含まれる。

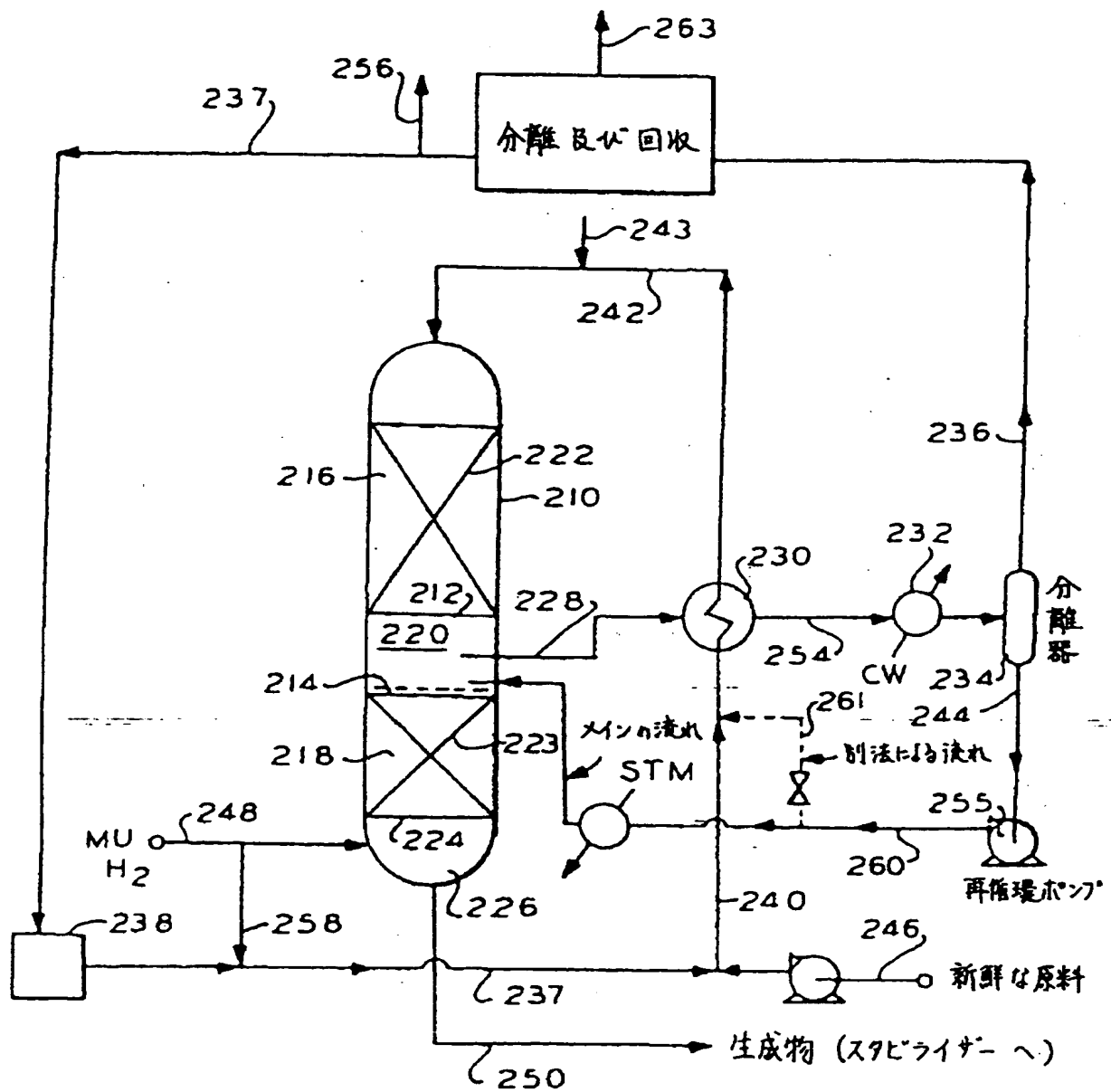
【第1図】



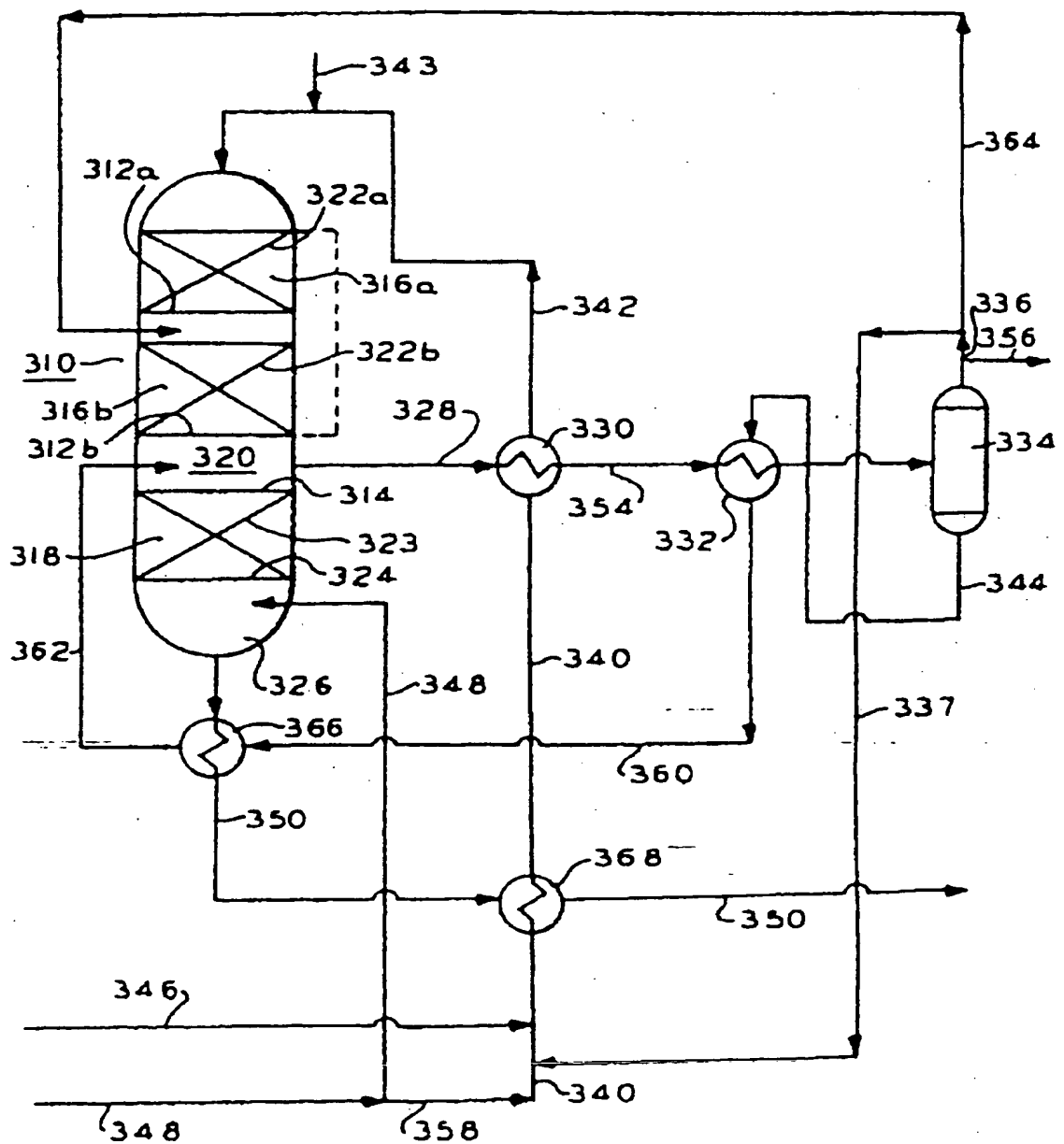
136



【第3図】



【第4図】



フロントページの続き

(72)発明者 ハミルトン ギャリー エル
 アメリカ合衆国ニュージャージー
 07701 シュリュースバリー パーチ
 ドライブ 120

(56)参考文献 米国特許3767562 (U.S., A)
 米国特許3147210 (U.S., A)
 英国公開3846278 (G.B., A)